

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027393

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

C09C 1/34

(21)Application number : 06-185108

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR & CHEM
MFG CO LTD
UKIMA CHEM & COLOUR MFG CO
LTD

(22)Date of filing : 15.07.1994

(72)Inventor : TAKAKAMO MASANORI
NISHIO AKIRA(54) METHOD FOR REDUCING QUANTITY OF SEXIVALENT CHROMIUM COMPOUND
BLEEDING FROM CHROMIUM-CONTAINING COMPOUND OXIDE PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily reduce the quantity of sexivalent chromium compounds bleeding from a pigment to a very small amount under mild treating conditions by adding hydrated silica and a reducing substance to a slurry of a chromium- containing compound oxide pigment to treat the pigment.

CONSTITUTION: In a slurry of a compound oxide pigment containing chromium as the constituent, the pigment is brought into contact with hydrated silica and a reducing substance to treat the pigment with these substances. It is desirable to use the hydrated silica in an amount of 0.1-10wt.% in terms of SiO₂ and the reducing substance in an amount of 0.01-10wt.% based on the pigment. The contacting is performed satisfactorily at room temperature. It is desirable to add the reducing substance while keeping the pH of the slurry at 7.0 to 10.5. As the hydrated silica, the hydrolyzate of an alkali silicate and/or a silica sol can be used. As the reducing substance, e.g. a cerium compound, an antimony compound, an iron compound and a manganese compound can be used.

English translation of the relevant parts of
Citation 2 (JP H08-27393 A)

[Claim 1]

A method for reducing hexavalent chromium eluted from a chromium-containing composite oxide based pigment, comprising in a slurry of a composite oxide pigment comprising chromium, bringing the pigment into contact with a hydrous silica and a reducing substance to treat the pigment with the hydrous silica and the substance.

[Claim 2]

The method of Claim 1, wherein 0.1-10% by weight of the hydrous silica, in terms of SiO_2 , and 0.01-10% by weight of the reducing substance are used with respect to the pigment.

[Claim 4]

The method of Claim 1, wherein the reducing substance is added while maintaining a pH of the pigment slurry at 7.0-10.5.

[Claim 6]

The method of Claim 1, wherein the reducing substance is at least one substance selected from the group consisting of cerium compounds, antimony compounds, iron compounds, tin compounds, manganese compounds, sodium thiosulfate, sodium hydrogensulfate, and sodium nitrite.

[0004]

[Technical Problem]

The present inventors extensively and intensively studied the problem of how to reduce an amount of hexavalent chromium eluted from a chromium-containing composite oxide based pigment. Consequently, they found that an amount of eluted hexavalent chromium could be reduced by treating a surface of chromium-containing composite oxide based pigment particle with hydrous silica and a reducing substance, requiring use of a small amount of hydrous silica, and treatment under easy conditions, i.e., under room temperature and within a wide pH range. By this finding, the present invention was completed.

[0009]

The reducing substance is a substance that produces the reduction effect. Examples include cerium compounds such as cerium nitrate, antimony compounds such as antimony trichloride and antimony oxide, iron compounds such as iron (II) sulfate, tin compounds such as tin (II) chloride, manganese compounds such as manganese (II) nitrate, sodium thiosulfate, sodium hydrogensulfate, and sodium nitrite. The reducing substance is not particularly limited, as long as it is inert to a pigment component and does not significantly impair properties of a pigment.

[0012]

For example an aqueous solution of alkaline silicate and an aqueous solution of the reducing substance are added to the pigment slurry. The aqueous solutions can be added by first adding the aqueous solution of alkaline silicate and thereafter adding the aqueous solution of the reducing substance, or by adding the aqueous solutions at one time. It is not necessary to heat the aqueous solutions before or after they are added to the pigment slurry; it is sufficient to add room-temperature aqueous solutions. When the aqueous solution of alkaline silicate is added for the first time, it is not required to adjust a pH of the pigment slurry to a specific range; when the aqueous solution of the reducing substance is added following the addition of the aqueous solution of alkaline silicate, it is preferable to maintain the pH of the pigment slurry at 7.0-10.5 while the solution of the reducing substance is added. If the pH is out of this range, it is difficult to reduce an amount of hexavalent chromium eluted from the pigment. In the case of adding the aqueous solutions at one time to the pigment slurry, it is preferable to adjust the pH of the pigment slurry to the above range while the aqueous solutions are added.

[0015] Example 1

Water was added to 3.1 parts of cerium nitrate to completely dissolve the cerium nitrate in the water to prepare 100 parts of aqueous solution. Further, water was added to 100.0 parts of composite oxide black pigment powder having a composition of $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ to prepare

about 500 parts of mixture, and the mixture was deflocculated in a homomixer for about 30 minutes to one hour to obtain a pigment slurry. To the pigment slurry, 3.4 parts of aqueous solution of sodium silicate of No. 3 (containing 29.0% SiO_2) was added at room temperature and deflocculated. Then, the resulting pigment slurry was moved into a beaker, and the aqueous solution of cerium nitrate was dropped into the pigment slurry with sufficient stirring; while the aqueous solution was dropped, the pH of the pigment slurry was adjusted to about 9 by use of 5% sulfuric acid.

[0016]

After the dropping was completed, the resulting mixture was matured at room temperature for about 30 minutes. Then, the treated pigment was recovered by decantation and washed with water sufficiently to remove residual salts, followed by filtration, drying, and grinding by common methods to obtain 102.4 parts of pigment having a surface on which hydrous silica and a hydroxide of cerium was deposited. Five grams of the resulting pigment, which was measured to the first decimal place, was placed in a conical flask, and 100 ml of purified water was added. The mixture was boiled for about 5 minutes, followed by further boiling for another 5 minutes. After the boiling, the mixture was cooled in a water bath (ice water) for 30 minutes, and replenished with water in an amount equal to an amount of water that had been lost. Then, the mixture was shaken for 1 minute and thereafter left for 5 minutes. Eluted hexavalent chromium was measured using a

filtrate of the supernatant. In the case of the untreated pigment, Cr^{6+} eluted was 2.24 ppm. In the case of the treated pigment, Cr^{6+} eluted was 0.22 ppm.

[0026]

[Table 1]

	TREATMENT	CONCENTRATION OF ELUTED Cr^{6+} 5g PIGMENT /100 ml	AMOUNT OF ELUTED Cr^{6+} $\mu\text{g}/1 \text{ g}$ PIGMENT
	UNTREATED	2.24 ppm	45 μg
EXAMPLE 1	SiO_2 1% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.1%	0.22 ppm	4 μg

Citation-2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27393

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/34	P A R			

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-185108	(71) 出願人	000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月15日	(71) 出願人	000238256 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
		(72) 発明者	高橋 雅則 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
		(72) 発明者	西尾 章 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 クロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロム低減方法

(57) 【要約】

【目的】 組成成分としてクロムを含む複合酸化物系顔料からの溶出6価クロムを低減する方法の提供。

【構成】 組成成分としてクロムを含む複合酸化物系顔料のスラリー中で、該顔料と含水シリカ及び還元能を有する物質とを接触させし、該顔料をこれらの物質で処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成成分としてクロムを含む複合酸化物顔料のスラリー中で、該顔料と含水シリカ及び還元能を有する物質とを接触させ、該顔料をこれらの物質で処理することを特徴とするクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法。

【請求項2】 前記顔料に対して、含水シリカを SiO_2 として0.1～10重量%及び還元能を有する物質を0.01～10重量%使用する請求項1記載のクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法。

【請求項3】 前記顔料と含水シリカ及び還元能を有する物質とを室温で接触させる請求項1記載のクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法。

【請求項4】 還元能を有する物質を顔料スラリーのpHを7.0～10.5に保ちながら添加する請求項1記載のクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法。

【請求項5】 含水シリカが珪酸アルカリの加水分解生成物及び／又はシリカゾルである請求項1記載のクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法。

【請求項6】 還元能を有する物質が、セリウム化合物、アンチモン化合物、鉄化合物、スズ化合物、マンガ化合物、チオ硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム及び亜硝酸ナトリウムから選択される少なくとも一種の物質である請求項1記載のクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クロムを組成成分として含む複合酸化物系顔料粒子からの溶出6価クロムを低減させるための顔料処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】組成成分としてクロムを含む複合酸化物系顔料においては、クロムは基本的には Cr_2O_3 の3価の状態が存在し、他の成分と固溶体を形成している。またこの顔料からの溶出6価クロムの量も、顔料中のクロムの含有量、共存物質の種類、焼成条件、水洗状態等によりかなりの違いがある。例えば、クロムを含む複合酸化物系顔料としては、組成が $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ 系のブラック顔料、 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系のグリーン顔料、組成 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系ブラウン顔料、組成 $\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系イエロー顔料があり、これらには通常およそ2～300 μg /顔料(pig)1gの溶出6価クロムがある。

【0003】一般に、組成成分としてクロムを含む複合酸化物系顔料の溶出6価クロムの量を低減するためには、該顔料を十分に水洗したり、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤で処理したり、あるいはクロム酸鉛、クロム酸

亜鉛として不溶物化したりする方法が用いられている。また、複合酸化物系顔料ではないが、クロム酸鉛顔料の粒子を緊密な非晶質シリカで被覆し、この被膜上にアンチモン化合物を沈着させることによって6価クロムの溶出を極微量にする方法が特開平4-1273号公報に開示されている。しかしながら、この方法では緊密な非晶質シリカ膜を生成させるには、該顔料のスラリーを80℃以上の温度、pHを9.5～10.5の一定の条件に保ちながら、これに珪酸アルカリ水溶液を添加する必要がある。温度及びpHが一定に保たれなければ、シリカ膜の顔料表面上での生成が一定せず、顔料の特性に違いが生じる。また、シリカは、 SiO_2 として顔料に対して10重量%以上と多量に使用する必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、クロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロム量を低減さすべく鋭意研究の結果、組成成分としてクロムを含む複合酸化物系顔料粒子の表面を含水シリカ及び還元能を有する物質と共に処理することにより、含水シリカの使用量も少なくすみ、かつ常温及び幅広いpH条件という緩やかな条件下の処理により、容易に6価クロムの溶出を極微量に抑えられることを見出し本発明を完成した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、組成成分にクロムを含む複合酸化物系顔料のスラリー中で、該顔料と含水シリカ及び還元能を有する物質とを接触させ、該顔料をこれらの物質で処理することを特徴とするクロム含有複合酸化物系顔料の溶出6価クロムを低減する方法が提供される。

【0006】

【作用】組成成分にクロムを含む複合酸化物系顔料を含水シリカだけで処理した場合、または還元能を有する物質だけで処理した場合とも、それぞれこの顔料からの6価クロムの溶出を抑えるためには不十分である。しかしながら該顔料を含水シリカ及び還元能を有する物質を複合して緩やかな条件で処理することにより、この顔料からの6価クロムの溶出量を極微量に抑えることができる。

【0007】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を詳しく説明する。本発明で使用する顔料は、組成成分にクロムを含む複合酸化物系顔料であり、クロムの酸化物及び他の1種またはそれ以上の金属の酸化物より成る複合酸化物顔料のことであり、上記の $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ 系ブラック顔料、 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系グリーン顔料、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系ブラウン顔料、 $\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系イエロー顔料等が挙げられる。

【0008】本発明で使用する含水シリカは、珪酸アルカリの加水分解生成物及び／又はシリカゾルであり、顔

料の表面に SiO_2 を沈着し得るものであればすべて使用できる。例えば、珪酸ソーダや珪酸カリウム等が利用可能であり、好ましくは3号珪酸ソーダ溶液である。

【0009】また還元能を有する物質としては、硝酸セリウム等のセリウム化合物、三塩化アンチモン、酸化アンチモン等のアンチモン化合物、硫酸鉄(Ⅰ)等の鉄化合物、塩化スズ(Ⅱ)等のスズ化合物、硝酸マンガ(Ⅰ)等のマンガ化合物、チオ硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム及び亜硝酸ナトリウム等の還元効果を示す物質であり、顔料成分と反応せず、また顔料の特性を著しく劣化させる様な物質でなければ特に制限されない。好ましくはセリウム塩、アンチモン塩、鉄塩、スズ塩、マンガ塩等の水溶性の物質であり、処理により顔料表面に沈着し得る物質の使用がより効果的である。

【0010】含水シリカの使用量は、処理する顔料に対して SiO_2 として0.1~10重量%が、還元能を有する物質の使用量は0.01~10重量%が適当な範囲であり、いずれも10重量%以上の量で表面処理を施すと顔料としての特性に影響が出てくるので好ましくない。またこれ以上使用しても溶出6価クロムの低減効果は収斂してしまう。好ましい含水シリカの使用量は、0.5~7重量%であり、還元能を有する物質の使用量は0.1~5重量%である。

【0011】本発明の方法は、組成成分としてクロムを含む複合酸化物系顔料を水に分散させた顔料のスラリーに含水シリカ及び還元能を有する物質を添加して、これらと該顔料とを接触させ、該顔料の表面にシリカ及び該物質を沈着させる方法である。該顔料のスラリーは、あらかじめ顔料を可及的に一次粒子に近づけるよう分散処理を施してから含水シリカ及び還元能を有する物質を添加して処理することが望ましい。顔料の分散処理には、例えば、ホモミキサー、サンドミル、コロイドミル等の顔料の分散に一般的に用いられる分散機が用いられる。顔料スラリーの濃度は、通常50~400g/lであり、好ましくは100~200g/lである。

【0012】この顔料スラリーに、例えば、珪酸アルカリ及び還元能を有する物質の水溶液を添加する。これらの水溶液は、先ず珪酸アルカリの水溶液を添加し、次いで還元能を有する物質の水溶液を添加しても、また、同時に両水溶液を添加してもよい。これらの水溶液を顔料スラリーに添加する場合、顔料スラリーを添加前及び添加後に特に加温する必要はなく、室温で十分である。最初に珪酸アルカリ水溶液を添加する場合には、顔料スラリーのpHを特に特定の範囲に調整する必要はなく、次に還元能を有する物質水溶液を添加する場合に、顔料スラリーのpHを7.0~10.5に保ちながら該物質水溶液を添加することが好ましい。この範囲外では顔料からの6価クロムの溶出量を低減させることは困難となる。両水溶液を同時に顔料スラリーに添加する場合に

は、顔料スラリーのpHを上記の範囲に調整しながら添加することが好ましい。

【0013】以上のようにして珪酸アルカリ及び還元能を有する物質の水溶液を顔料スラリーに添加し、所望により0.5~数時間熟成させることによって顔料表面に含水シリカと該物質からの沈着物を付着させ、あるいはクロムを還元して安定化した状態で含水シリカを沈着させ、これらで顔料表面を十分に覆うことができる。かくして、6価クロムの溶出量が極微量に低減された構成成分としてクロムを含有する複合酸化物系顔料が得られる。

【0014】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。特に断りのない限り実施例及び比較例中の部及び%は重量基準である。なお、顔料からの6価クロム溶出量は、JIS K 5101-1991に従い顔料を煮沸浸出して得られた水溶液中の6価クロム濃度をジフェニルカルバジド吸光度法(JIS K 0102)により測定した。

【0015】実施例1

硝酸セリウム3.1部を水を加えて完全に溶解し、全体を100部とした水溶液を調製した。また、組成 $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ の複合酸化物ブラック顔料粉末100.0部を水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分~1時間ほど解膠して顔料スラリーを得た。この顔料スラリーに解膠しながら3号珪酸ソーダ水溶液(SiO_2 含有量29.0%)3.4部を室温で添加した。次にこの顔料スラリーをビーカーに移し変え、十分に攪拌しながらこの顔料スラリーに上記の硝酸セリウム水溶液を、顔料スラリーのpHがおおよそ9になるように5%硫酸でpHを調整しながら徐々に滴下した。

【0016】滴下終了後、約30分ほど室温で熟成し、デカンテーションにより処理された顔料を取り出し、十分に水洗して残塩を洗い流し、次いで常法により濾過、乾燥、粉碎工程を経て、顔料表面に含水シリカ及びセリウムの水酸化物が沈着付着した顔料102.4部を得た。得られた顔料5gを三角フラスコに0.1gの桁まで秤り取り、精製水100mlを加えて、約5分間煮沸状態にした後、更に5分間煮沸する。煮沸後、水浴(氷水)にて30分間冷却した後、減量した水を補給し、1分間振り混ぜた後、5分間静置し、上澄み液の濾過液を用いて溶出した6価クロムを測定した。この結果、未処理顔料では溶出 Cr^{6+} が2.24ppmだったのに対し、処理顔料では0.22ppmであった。

【0017】実施例2

酸化アンチモン0.5部を濃塩酸に完全に溶解し、これを塩化ナトリウム30部を水100部に完全を溶解した飽和水溶液に加えた。組成 $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ の複合酸化物ブラック顔料粉末100.0部を水を加えて

加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠して顔料スラリーを調製した。この顔料スラリーに、3号珪酸ソーダ溶液3.4部を室温にて解膠しながら添加した。

【0018】次にこの顔料スラリーに上記の酸化アンチモンの食塩飽和水を室温で、攪拌下に徐々に滴下し、この間、顔料スラリーのpHがおよそ9になる様に5%炭酸ソーダ水溶液でpHを調整した。以下実施例1と同様にして、顔料表面が含水シリカ及び加水分解されたアンチモンの水和物沈澱で処理された顔料101.5部を得た。この処理顔料の溶出Cr⁶⁺濃度は、未処理顔料が2.24ppmに対して、0.19ppmであった。

【0019】実施例3

チオ硫酸ナトリウム0.7部に水を加えて完全に溶解し全体を100部とした水溶液を作った。また、組成CuO-Cr₂O₃-Mn₂O₃の複合酸化物ブラック顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠して、顔料スラリーを得た。この顔料スラリーに3号珪酸ソーダ溶液3.4部を解膠しながら室温にて添加し、さらにこの顔料スラリーに上記のチオ硫酸ナトリウム水溶液を室温下で徐々に滴下した。その間、顔料スラリーのpHがおよそ9となるように5%硫酸を用いてpHを調整した。以下実施例1と同様にして、顔料表面が含水シリカで処理された顔料101.0部を得た。この処理顔料の溶出Cr⁶⁺濃度を測定した結果は、未処理顔料が2.24ppmに対して、0.49ppmであった。

【0020】実施例4

酸化アンチモン0.5部を濃塩酸に完全に溶解し、これを塩化ナトリウム30部を水100部に完全を溶解した飽和水溶液に加えた。また、組成CuO-Cr₂O₃-Mn₂O₃の複合酸化物グリーン顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠して、顔料スラリーを調製した。次にこの顔料スラリーをピーカーに移し変え、十分に攪拌しながら、これに上記の酸化アンチモン水溶液と珪酸ソーダ水溶液を同時に徐々に滴下した。この間顔料スラリーのpHがおよそ9になる様に5%炭酸ソーダ水溶液を用いてpHを調整した。以下実施例1と同様にして、顔料表面が含水シリカ及び加水分解されたアンチモンの水和物沈澱で処理された顔料101.5部を得た。この顔料の溶出Cr⁶⁺濃度は、未処理品が28.0ppmに対して、0.18ppmであった。

【0021】実施例5

硝酸セリウム3.1部に水を加えて完全に溶解し、全体を100部とした水溶液を用意した。また、組成Fe₂O₃-Cr₂O₃-ZnOの複合酸化物ブラウン顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠し

て顔料スラリーを得た。この顔料スラリーに、解膠しながら3号珪酸ソーダ溶液3.4部を室温にて添加した。次にこの顔料スラリーをピーカーに移し変え、この顔料スラリーに攪拌下に上記硝酸セリウム水溶液を、pHがおよそ9になる様に5%硫酸を用いてpHを調整しながら徐々に滴下した。以下実施例1と同様にして、顔料表面が含水シリカ及びセリウムの水酸化物沈澱で処理された顔料102.4部を得た。この顔料の溶出Cr⁶⁺濃度は、未処理顔料が1.9ppmに対して、0.20ppmであった。

【0022】実施例6

硝酸セリウムを3.1部に水を加えて完全に溶解し全体を100部とした水溶液を用意した。また、組成TiO₂-Sb₂O₃-Cr₂O₃の複合酸化物イエロー顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠して顔料スラリーを得た。この顔料スラリーに、解膠しながら3号珪酸ソーダ水溶液3.4部を室温にて添加した。次にこの顔料スラリーをピーカーに移し変え、十分に攪拌しながら、これに上記の硝酸セリウム水溶液をpHが9になる様に5%硫酸でpHを調整しながら徐々に滴下した。以下実施例1と同様にして、顔料表面が含水シリカ及びセリウムの水酸化物沈澱で処理された顔料102.4部を得た。この顔料の溶出Cr⁶⁺濃度を測定した結果は、未処理顔料が2.6ppmに対して、0.19ppmであった。

【0023】比較例1

組成CuO-Cr₂O₃-Mn₂O₃の複合酸化物ブラック顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠して顔料スラリーを調製した。この顔料スラリーに、解膠しながら3号珪酸ソーダ溶液3.4部を室温にて加えた。次にこの顔料スラリーをピーカーに移し変え、十分に攪拌しながら、これに5%硫酸をpHがおよそ9になる様にpHを調整しながら徐々に滴下し、顔料表面に含水シリカのみを折出させ、以下実施例1と同様にして処理顔料を得た。得られた処理顔料の溶出Cr⁶⁺濃度は1.47ppmであり、未処理顔料に比べては改良されているものの、実施例1の処理顔料に比べると明らかに6価クロムの溶出量が多い。

【0024】比較例2

酸化アンチモン0.5部を濃塩酸に完全に溶解し、これを塩化ナトリウム30部を水100部に完全を溶解した飽和水溶液に加えた。また、組成CuO-Cr₂O₃-Mn₂O₃の複合酸化物ブラック顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠した。得られた顔料スラリーに上記の酸化アンチモンの食塩飽和水溶液を室温で徐々に滴下し、顔料表面に加水分解されたアンチモンの水和物のみを折出させ、実施例1と同様にして処

理顔料を得た。この処理顔料の溶出 Cr^{6+} 濃度は1.0 ppmであり、未処理顔料に比べては改良されているものの、実施例2の処理顔料に比べると明らかに6価クロムの溶出量が多い。

【0025】比較例3

硝酸セリウム3.1部に水を加えて完全に溶解し全体を100部とした水溶液を用意した。組成 $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ の複合酸化物ブラック顔料粉末100.0部に水を加えて全体を約500部とし、これをホモミキサーにかけて約30分～1時間ほど解膠した。次*10

*にこの顔料スラリーをビーカーに移し変え、十分に攪拌しながら、これに上記の硝酸セリウム水溶液をpHがおよそ9になる様にpHを調整しながら徐々に滴下し、顔料表面にセリウムの水酸化物のみを析出させた処理顔料を得た。この処理顔料の溶出 Cr^{6+} 濃度は2.1 ppmであり、実施例1の処理顔料に比べると明らかに6価クロムの溶出量が多い。以上のクロム含有複合酸化物ブラック顔料粉末における処理結果をまとめて表1に示す。

【0026】

【表1】

	処 理 内 容	溶出 Cr^{6+} 濃度 顔料5g/ 100ml	溶出 Cr^{6+} 量 μg / 顔料1g
	未 処 理	2.24ppm	45 μg
実施例1	SiO_2 1% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.1%	0.22ppm	4 μg
実施例2	SiO_2 1% Sb_2O_3 0.5%	0.19ppm	4 μg
実施例3	SiO_2 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.7%	0.49ppm	10 μg
比較例1	SiO_2 1%	1.47ppm	29 μg
比較例2	Sb_2O_3 0.5%	1.00ppm	20 μg
比較例3	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.1%	2.10ppm	42 μg

【0027】

【発明の効果】本発明方法によれば、クロムを含む複合酸化物系顔料粒子の表面に、含水シリカ及び還元能を有する物質の沈澱を、これらの少量の使用及び常温処理、

簡単な処理により、付着せしめることができ、得られた顔料からの6価クロムの溶出を極微量に抑えることができる。